



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**Caracterização e Performance de um Reator de Plasma
Frio na Produção de Peróxido de Hidrogênio**

ANDRÉ FELIPE FUCK DA SILVA

Florianópolis
Junho/2017

André Felipe Fuck da Silva

**Caracterização e performance de produção de peróxido de
hidrogênio de um reator de plasma frio**

Relatório apresentado ao Departamento de Química
da Universidade Federal de Santa Catarina,
como requisito parcial da disciplina de
Estágio Supervisionado II (QMC 5512)

Orientador: Prof. Dr. Luís Otávio de Brito Benetoli

Coordenador: Prof. Dr. Luciano Vitali

Florianópolis
Junho/2017

André Felipe Fuck da Silva

Caracterização e performance de produção de peróxido de hidrogênio de um reator de plasma frio

Prof. Dr. Luciano Vitali
Coordenador de Estágio do Curso de Química-Bacharelado

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Luís Otávio de Brito Benetoli
Orientador (assinada pelo orientador)

Prof. Alexandre Parize

Prof. Vera Lúcia Azzolin F. Bascuñan

Florianópolis
Junho/2017

SUMÁRIO

1 Justificativa.....	1
2. Revisão da Literatura.....	2
2.1 Processos oxidativos avançados.....	2
2.2 Plasma.....	2
2.2.1 Plasma Frio.....	3
2.3 Espécies reativas do plasma frio.....	4
2.3.1 Radical hidroxila.....	4
2.3.2 Peróxido de hidrogênio.....	6
2.3.3 Nitrogênio.....	7
2.3.4 Oxigênio.....	8
2.4 Cinética química.....	9
2.5 Cinética química aplicada ao plasma.....	10
3 Objetivos.....	11
3.1 Objetivo Geral.....	11
3.2 Objetivos específicos.....	11
4 Metodologia.....	12
4.1 Reagentes.....	12
4.2 O reator de plasma frio.....	12
4.3 Caracterização elétrica do reator.....	13
4.4 Obtenção dos perfis de pH e condutividade.....	13
4.5 Determinação espectrofotométrica do peróxido de hidrogênio.....	14
4.6 Amostragem.....	14
4.7 Influência do pH sobre a produção do peróxido de hidrogênio.....	15
4.8 Tratamento cinético dos dados experimentais.....	15
5 Resultados e discussão.....	16
5.1 Perfis de pH e condutividade de plasma de Ar, N ₂ , e O ₂ em água deionizada.....	16
5.2. Perfis de produção de peróxido de hidrogênio em plasma de Ar, N ₂ , e O ₂ em água deionizada.....	19
5.3. Perfis de peróxido de hidrogênio em plasma de Ar, N ₂ , e O ₂ em água deionizada tamponada com fosfato.....	20
5.3.1 Argônio.....	20
5.3.2 Oxigênio.....	21
5.3.3 Nitrogênio.....	22
5.4 Comparativos.....	23
5.4 Caracterização elétrica do reator.....	26
5.4.1 Análise das formas de onda.....	26
5.4.2 Análise da tensão, corrente e potência RMS.....	28
6 Conclusão.....	31
7 Referências Bibliográficas.....	32

RESUMO

Neste trabalho foi caracterizada a performance de um reator de plasma frio do tipo ponta ponta imersa. Foi estudada a produção de íons H_3O^+ e condutividade em função do tempo para plasma de N_2 , Ar e O_2 sob água deionizada e foi constatado que tanto para pH quanto para condutividade, $\text{N}_2 > \text{O}_2 > \text{Ar}$. Enquanto a maioria do aumento de condutividade com plasma de O_2 e Ar foi devido ao íon H_3O^+ , no nitrogênio a condutividade era muito baixa para aquele pH, indicando que havia formação de alguma espécie que entrava em equilíbrio com o H_3O^+ . Foi estudada a produção de peróxido de hidrogênio por plasma de argônio, nitrogênio e oxigênio sob água deionizada, foi constatado que o oxigênio produzia mais peróxido, seguido pelo argônio, e por último o nitrogênio. O nitrogênio produziu peróxido com velocidade inicial superior à do oxigênio, mas aos 7 minutos a concentração começou a cair.

O reator apresentou um bom desempenho na produção de peróxido de hidrogênio em diversas condições de pH no caso do argônio e oxigênio, com as taxas de produção de hidrônio e peróxido de hidrogênio na mesma ordem de grandeza. Apenas em pH alcalino não foi observado peróxido de hidrogênio. No caso do nitrogênio, na maioria das condições o peróxido era consumido antes de ser medido, devido ao fato do mesmo reagir com outras espécies produzidas neste plasma. Apenas no pH 7 foi observada a produção de ordem zero do peróxido. A produção de peróxido deve ser complementada pela medida do nitrito, peroxinitrito e nitrato.

As medidas elétricas indicam que o reator tende a uma potência constante quando há a presença de plasma, com uma maior tensão de alimentação causando uma maior ionização.

Palavras chave: processos oxidativos avançados, plasma frio, peróxido de hidrogênio, cinética.

1 Justificativa

Nos últimos séculos, houve uma grande expansão tecnológica e científica da sociedade humana. Graças a estes desenvolvimentos, a população humana cresceu de maneira muito rápida, assim como a demanda por tratamento dos efluentes que são gerados.

Tanto as residências quanto as indústrias e comércios produzem efluentes líquidos contendo vários compostos orgânicos dispersos em água, tais como dejetos humanos, resíduos de processos industriais, entre outros. Estas substâncias, se despejadas no meio ambiente sem tratamento, tendem a criar problemas ambientais que muitas vezes são caros de remediar.

As técnicas de processos oxidativos avançados (POA) almejam gerar espécies altamente oxidantes para transformar os rejeitos orgânicos em substâncias simples, como dióxido de carbono e água. Entre estas espécies oxidantes, a principal é o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), por possuir maior poder oxidante. Logo, uma maneira de estudar a efetividade de um POA é medir a produção de $\cdot\text{OH}$.

Entretanto, esta espécie é altamente instável e difícil de quantificar. Porém, com base na recombinação de radicais hidroxila, capaz de gerar uma molécula de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) em meio líquido, uma maneira de estimar a eficiência de geração destes radicais é medir a produção do peróxido de hidrogênio. Uma alta produção de peróxido de hidrogênio pode indicar alta produção de $\cdot\text{OH}$, porém o contrário nem sempre é verdade, pois o H_2O_2 pode ser consumido por outras espécies químicas formadas no plasma.

Com isso em mente, neste trabalho, a produção de peróxido de hidrogênio em um reator de plasma frio gerado na interface líquido-gás em três atmosferas diferentes (O_2 , Ar, N_2), foi estudada em diferentes condições experimentais: em água deionizada e em solução tamponada de fosfato em diferentes pHs.

2. Revisão da Literatura

2.1 Processos oxidativos avançados

Processos oxidativos avançados (POA) são um conjunto de técnicas baseadas na produção de espécies altamente oxidantes *in situ*, principalmente o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), com o propósito de degradar poluentes de origem orgânica (FIOREZE et al., 2014).

Os POA convencionais são classificados em dois grupos: radiativos, que se dividem em fotólise e fotocatalise; e não radiativos, exemplificados em: processo Fenton, oxidação eletroquímica, ozonização, oxidação ao ar úmido, etc. Estes processos podem ser combinados entre si com objetivo de produzir concentrações maiores de $\cdot\text{OH}$, formando os chamados "processos combinados". Como exemplos seguem os fotoquímicos (O_3/UV , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), os fotocatalíticos ($\text{UV}/\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ e $\text{UV}/\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$), e mais recentemente a tecnologia de plasma frio (CREMA, 2015).

O radical hidroxila possui um elevado potencial padrão de redução:



Isto possibilita que o radical reaja de maneira indiscriminada com uma ampla gama de substratos orgânicos por vários mecanismos. Estes mecanismos dependem da estrutura do substrato, sendo estes abstração de átomo de hidrogênio; transferência eletrônica; e adição eletrofílica (BRITO & SILVA, 2012; NOGUEIRA et al., 2007).

O radical hidroxila é formado na reação de oxidantes, como H_2O_2 e O_3 , com radiação UV/Vis e catalisadores, como íons metálicos e semicondutores (NOGUEIRA et al., 2007). Na presença de plasma frio, o radical hidroxila pode ser produzido através do impacto de elétrons de alta energia com moléculas de água presentes no meio reacional (CREMA, 2015).

2.2 Plasma

O plasma é considerado o quarto estado físico da matéria e compõe 99% do universo (TENDERO et al., 2006). À medida que é fornecida energia a uma quantidade de matéria, a sua temperatura aumenta e esta passa do estado sólido para o líquido, depois para o estado gasoso e após mais adição de energia, a agitação térmica supera a energia de ligação dos elétrons externos, promovendo a

ionização do gás com liberação de elétrons, e então é formado o plasma (FRIDMAN, 2008). O plasma é definido como um gás totalmente ou parcialmente ionizado, composto de elétrons livres, íons, moléculas neutras e excitadas, radicais e fótons (BO JIANG et al., 2012; FRIDMAN, 2008). Devido à presença de cargas elétricas livres, o plasma é condutor elétrico. Porém, o plasma como um todo é eletricamente neutro (FRIDMAN, 2008; TENDERO et al., 2006).

O plasma é definido pela pressão, temperatura, densidade de elétrons, e a presença ou não de um equilíbrio termodinâmico local (ETL) (FRIDMAN, 2008).

Plasmas podem ser encontrados na natureza, como plasma térmico na corona do Sol e o plasma frio em auroras boreais. O que diferencia o plasma frio do plasma térmico é a presença ou não de um equilíbrio termodinâmico local (FRIDMAN, 2008; TENDERO et al., 2006). Em um plasma térmico, todos os componentes estão aproximadamente na mesma temperatura, geralmente muito alta. Devido à sua maior densidade energética, o plasma térmico é muito reativo e possui pouca seletividade (FRIDMAN, 2008).

Já o plasma frio, por definição, não está em um equilíbrio termodinâmico local e cada componente pode ter uma temperatura diferente. Num plasma frio, os elétrons geralmente encontram-se em uma temperatura muito alta, na ordem de 10000 K a 100000 K, enquanto as partículas do gás estão em temperaturas entre 300 K e 1000 K (TENDERO et al., 2006).

2.2.1 Plasma Frio

O plasma frio pode ser gerado em laboratório usando dois eletrodos metálicos, inseridos dentro de um tubo de vidro, que pode conter diferentes gases ou ser evacuado (FRIDMAN, 2008). Os dois eletrodos são conectados a uma fonte de energia elétrica, geralmente de alta tensão. Quando é aplicado um campo elétrico suficientemente intenso, a barreira dielétrica entre os eletrodos é rompida, ionizando o gás e criando um meio condutor. Os elétrons começam a ser acelerados de um eletrodo para o outro, aumentando a temperatura deste gás de elétrons livres. Estes elétrons, por sua vez, colidem com as partículas pesadas que constituem o gás, aumentando a temperatura das mesmas e causando uma série de reações que levam à formação de várias espécies, como radicais, átomos livres, íons positivos e negativos e espécies eletronicamente e vibracionalmente excitadas. Estas reações

incluem a clivagem homolítica de ligações químicas dos gases, formando radicais; e ionização de moléculas de gás, formando cátions e elétrons secundários, que passam a ser acelerados pelo campo elétrico (FRIDMAN, 2008).

Como o plasma frio não está num equilíbrio termodinâmico local, cada componente e grau de liberdade do sistema possui sua própria temperatura, sendo estas: temperatura eletrônica (T_e), temperatura das partículas neutras ou simplesmente temperatura do gás (T_o), temperatura dos íons (T_i), temperatura vibracional (T_v) e temperatura rotacional (T_r). Geralmente $T_e \gg T_v > T_r \approx T_o \approx T_i$ (FRIDMAN, 2008). Isto quer dizer que a temperatura dos elétrons é muito elevada, ou seja, os mesmos possuem elevada energia cinética, enquanto a temperatura do gás é próxima à temperatura ambiente (FRIDMAN, 2008).

Mudando parâmetros como a pressão e força do campo elétrico, as características do plasma podem ser modificadas. Por exemplo, se for aplicada uma alta tensão entre dois eletrodos num meio com baixa pressão de gás, é formada uma descarga *glow*, utilizada nas lâmpadas fluorescentes (FRIDMAN, 2008). Se houver um local com alta intensidade local de campo elétrico, como pontas, bordas e fios finos, pode ser formada uma descarga corona. Este tipo de descarga é usado para tratamento de superfície de polímeros, por exemplo (FRIDMAN, 2008). Logo, o plasma frio possui uma boa ajustabilidade, possibilitando inúmeras aplicações.

Para uso em POA, o reator de plasma frio deve ser otimizado para que produza uma oxidação completa no menor tempo possível. Uma maneira de medir isso é realizando corridas cinéticas de produção das espécies oxidantes mais importantes e otimizando as condições de geração.

2.3 Espécies reativas do plasma frio

2.3.1 Radical hidroxila

Conforme explicado anteriormente, o radical hidroxila é o principal agente oxidante nos POA, pois possui o potencial de redução mais elevado (+2,80V). Em um plasma frio sobre uma superfície aquosa, este radical pode ser gerado por diferentes mecanismos, relacionados principalmente ao impacto de elétrons do plasma com moléculas de água, e também pelo impacto de elétrons com moléculas gasosas, formando um cátion que reage com H_2O , produzindo $\cdot OH$ e H_3O^+ . Na

tabela 1, estão esquematizadas algumas reações comuns de formação de radical hidroxila pelo plasma frio (CREMA, 2015; ZHAO et al., 2016).

Tabela 1: Reações de produção de $\cdot\text{OH}$ em plasma frio

Dissociação ou quebra homolítica	
$\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \cdot\text{OH} + \cdot\text{H} + \text{e}^-$	(eq. 2)
Ionização	
$\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}^+ + 2 \text{e}^-$	(eq. 3)
$\text{O}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{O}_2^+ + 2 \text{e}^-$	(eq. 4)
$\text{O}_2^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}^+$	(eq. 5)
$\text{N}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{N}_2^+ + 2 \text{e}^-$	(eq. 6)
$\text{N}_2^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}^+$	(eq. 7)
$\text{H}_2\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{H}_3\text{O}^+$	(eq. 8)
Reações radicalares	
$\cdot\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \cdot\text{OH}$	(eq. 9)
$\cdot\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \cdot\text{OH}$	(eq. 10)
$\cdot\text{H} + \cdot\text{O} \rightarrow \cdot\text{OH}$	(eq. 11)
$\cdot\text{OH} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	(eq. 12)

O radical hidroxila degrada os compostos orgânicos por três mecanismos básicos, conforme a estrutura química do substrato (NOGUEIRA et al., 2007).

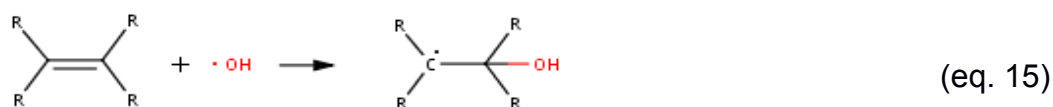
i) Abstração de átomo de hidrogênio.

Neste mecanismo, o radical hidroxila abstrai um átomo de hidrogênio da molécula, gerando um radical orgânico (eq. 13) que sofre uma reação posterior com oxigênio da atmosfera, formando um radical peroxil (eq. 14). Este radical, por sua vez, inicia uma série de reações em cadeia que culmina com a transformação do substrato em CO_2 e H_2O . Esta reação ocorre predominantemente com substratos alifáticos, como alcanos (BRITO & SILVA, 2012).



ii) Adição eletrofílica.

Este tipo de reação ocorre com ligações π , gerando um radical orgânico (eq. 15). Estas reações ocorrem preferencialmente com substratos insaturados e aromáticos (NOGUEIRA et al., 2007; MARTINS, 2011).



iii) Transferência eletrônica.

Esta reação ocorre com substratos nos quais as reações anteriores são pouco favorecidas, como compostos orgânicos halogenados (eq. 16) (MARTINS, 2011; NOGUEIRA et al., 2007).



Na presença de radiação UV de 254 nm, o peróxido de hidrogênio presente no meio reacional sofre uma clivagem homolítica (JAVAD et al., 2012):



Em processos fotocatalíticos, esta reação é aproveitada para produzir radicais hidroxila. Como o plasma frio produz radiação UV (LAROUESSI, 2005), esta reação também contribui para a geração de espécies oxidantes.

Outra maneira que radicais hidroxila podem ser produzidos é por impacto de elétrons com peróxido de hidrogênio:



2.3.2 Peróxido de hidrogênio

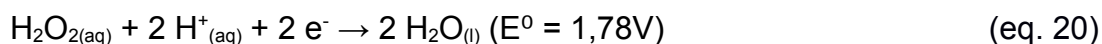
O peróxido de hidrogênio é uma molécula com fórmula H_2O_2 , sendo um agente oxidante de força média e potencial de redução de +1,77 V, que pode ser formado pela combinação de dois radicais hidroxila (BO JIANG et al., 2012).



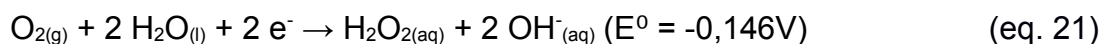
Devido ao seu potencial de redução relativamente baixo, não participa significativamente da oxidação direta de matéria orgânica. No entanto, a presença do mesmo no meio reacional aumenta a oxidação devido à geração indireta de maiores concentrações de radicais hidroxila (BO JIANG, et al., 2012, BENETOLI, et al., 2012). Como o peróxido de hidrogênio é produzido no plasma frio pela combinação de dois radicais hidroxila (LUKES, et al., 2014), a medição da

concentração de peróxido de hidrogênio é uma maneira indireta de examinar a produção do radical. Do ponto de vista experimental, a concentração do peróxido pode ser medida espectrofotometricamente pela formação de um complexo colorido com o íon VO_3^- , conhecido como o método do metavanadato de amônio (NOGUEIRA, et al., 2005).

Em meio ácido, o peróxido reage com a seguinte equação de meia cela:



Em meio alcalino, o peróxido de hidrogênio reage como um agente redutor com a seguinte equação de meia cela:



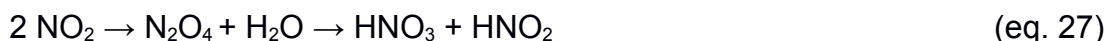
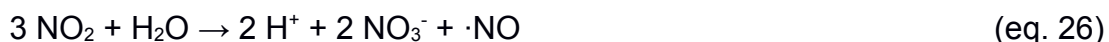
O H_2O_2 pode ser desprotonado a HOO^- em meio alcalino, já que o pK_a do mesmo é 11,75 (ATKINS; JONES; 2007). A presença de impurezas de metais de transição em concentrações muito baixas pode catalisar a decomposição do peróxido de hidrogênio pela formação de hidróxidos metálicos gelatinosos, que possuem um efeito de superfície (NICOLL; SMITH, 1955).

2.3.3 Nitrogênio

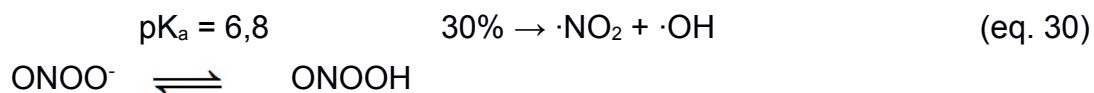
O nitrogênio é um elemento químico que se encontra na atmosfera terrestre na forma de gás N_2 , sendo 78,09% de volume do ar seco.

Quando o plasma frio é formado na presença de N_2 , há a formação de espécies reativas contendo nitrogênio. O plasma que contém nitrogênio possui a característica de ter uma atividade antimicrobiana mais potente, pois as espécies nitrogenadas formadas são conhecidas por serem bactericidas (LUKES et al., 2014). Algumas destas espécies, como por exemplo $\cdot\text{NO}$ e NO_2^- , podem reagir com o peróxido de hidrogênio, formando o ácido peroxinitroso (ONOOH), com potencial de oxidação de +2,05 V. Em solução, este ácido se dissocia, formando o ânion peroxinitrito (ONOO^-), com potencial redução de +2,44 V (MOUSSA et al., 2007). Devido ao alto poder oxidante, esta espécie possui uma contribuição significativa na degradação de compostos orgânicos (MCLEAN et al., 2010).

Alguns exemplos de reações que podem ocorrer no plasma de N_2 estão esquematizadas na tabela 2 (BURLICA, et al., 2006):

Tabela 2: Reações no plasma de N_2 

Em meio aquoso alcalino, o ânion peroxinitrito é estável, porém, em meio ácido, o peroxinitrito é protonado a ácido peroxinitroso, que sofre uma quebra homolítica na ligação O-O por 2 vias reacionais esquematizadas nas reações 30 e 31 (JOROLAN et al., 2015).



A primeira via reacional corresponde a 30% do reagente, enquanto a segunda corresponde a 70% (JOROLAN et al., 2015). Como o NO_3^- é tóxico para microorganismos, a sua produção é interessante para esterilização de superfícies (NAITALI et al., 2010).

2.3.4 Oxigênio

O oxigênio é um gás encontrado na atmosfera terrestre na proporção de 20,95%, produzido por organismos fotossintetizantes e usado por todos os seres vivos aeróbicos como aceptor de elétrons na respiração celular.

Quando é formado um plasma na presença de O_2 , ocorrem reações de dissociação que produzem oxigênio atômico (O). Esta espécie pode contribuir na formação de radical hidroxila (BO JIANG, et al., 2012):



A reação de radicais oxigênio formados pelo plasma com oxigênio molecular leva a produção de ozônio, que é instável, podendo formar radicais hidroxila em meios alcalino ou neutro, como mostrado nas reações 33, 34 e 35 (BO JIANG et al., 2012), (FIOREZE et al., 2014):



Uma consequência destas reações é que o sistema de plasma frio é interessante como um POA aplicado a efluentes e na esterilização de superfícies, por exemplo. Devido ao fato de que não é necessário aditivos químicos e de apresentar um bom potencial de produção de espécies altamente oxidantes, o plasma frio é apontado como uma tecnologia verde, menos agressiva ao meio ambiente (CREMA, 2015).

2.4 Cinética química

Uma corrida cinética é a medição da velocidade da reação pelo acompanhamento da concentração das substâncias envolvidas na reação em função do tempo (ATKINS, JONES, 2007). Vários trabalhos estimam a constante de velocidade para a produção e/ou consumo de espécies químicas por plasma frio, como por exemplo (LUKES, et al. 2014). A obtenção de dados cinéticos permite comparar o efeito das variáveis de processo, como por exemplo, o pH da solução, a tensão entre os eletrodos, gás de alimentação e também o desempenho de diferentes reatores em relação à produção/consumo de espécies de interesse (LUKES, et al.

Reações de ordem zero possuem velocidade constante e independente da concentração dos reagentes. Reações de ordem um possuem velocidade proporcional à concentração do reagente; dobrando a concentração, a velocidade será dobrada. Reações de ordem dois possuem velocidade proporcional ao quadrado da concentração de um reagente, ou proporcional à concentração de dois reagentes. Ao dobrar a concentração de todos os reagentes, a velocidade quadruplica.

A Tabela 3 esboça resumidamente a forma das equações de ordem zero, primeira ordem e de segunda ordem cuja estequiometria dos reagentes é 1:1. Onde k = constante de velocidade, A = concentração dos reagentes e t = tempo (ATKINS, JONES, 2007; CHANG, 1981).

Tabela 3: Forma das equações de velocidade para reações de ordem zero, primeira e segunda ordem. Esboço de algumas ordens de reação (adaptada de CHANG, 1981).

Ordem	Reação	Forma diferencial	Forma integrada	Unidade de (k)
0	$A \rightarrow P$	$\frac{-d[A]}{dt} = k$	$[A] - [A]_0 = -kt$	$\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$
1	$A \rightarrow P$	$\frac{-d[A]}{dt} = k[A]$	$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt$	s^{-1}
2	$2A \rightarrow P$	$\frac{-d[A]}{dt} = k[A]^2$	$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt$	$\text{L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$

2.5 Cinética química aplicada ao plasma

No ambiente do plasma, podem ocorrer vários processos físicos (emissão de radiação, ondas de choque, etc.) e químicos interligados, e há várias equações químicas elementares ocorrendo simultaneamente, cada uma com sua contribuição para o processo total. Neste ambiente, as reações de oxidação são predominantes, mas também podem ocorrer reações redutivas (envolvendo espécies redutivas como $\cdot\text{H}$ e $\text{HO}_2\cdot$), fotoquímicas ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), reações ácido base (dependentes de pH), entre outras inúmeras vias reacionais (PARVULSCU et al., 2012). Estes fatores, operando simultaneamente no sistema tornam a descrição química do plasma bastante complexa.

3 Objetivos

3.1 Objetivo Geral

Estudar a cinética de produção de peróxido de hidrogênio em fase aquosa pelo plasma frio em diferentes condições experimentais.

3.2 Objetivos específicos

- Obter os perfis de pH e condutividade em função do tempo de exposição ao plasma frio para diferentes gases de alimentação do plasma (Ar, N₂, O₂);
- Monitorar a concentração de peróxido de hidrogênio em função do tempo de exposição ao plasma frio em diferentes gases de alimentação (Ar, N₂, O₂);
- Avaliar o efeito do pH (na presença de tampão fosfato) sobre a concentração de peróxido de hidrogênio em função do tempo de exposição ao plasma frio;
- Determinar as constantes cinéticas para a formação do peróxido de hidrogênio por plasma frio nas diferentes condições estudadas.
- Caracterizar eletricamente o reator de plasma frio (tensão, corrente e potência elétrica);

4 Metodologia

4.1 Reagentes

Os reagentes e solventes que serão utilizados nos experimentos foram adquiridos comercialmente (Aldrich, Merck, Acros e Vetec) e foram empregados sem purificação. A água deionizada foi obtida utilizando o equipamento de osmose reversa marca Quimis e todas as soluções que serão utilizadas neste trabalho foram preparadas em água deionizada.

4.2 O reator de plasma frio

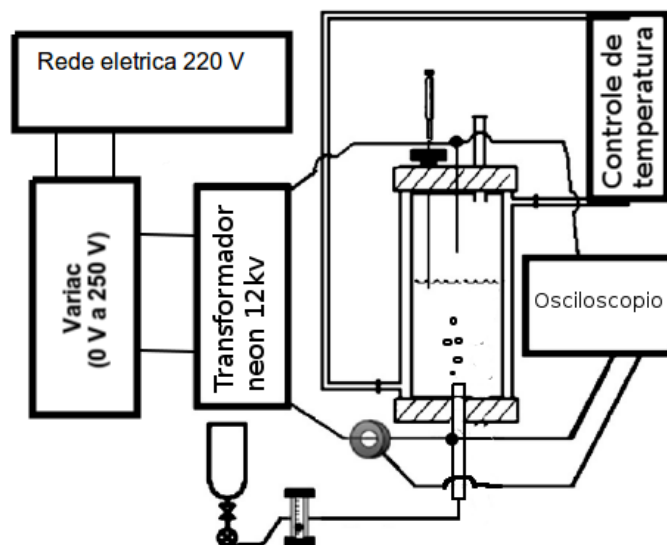
O reator de plasma frio é composto por um tubo de vidro com camisa, onde circula água com temperatura controlada (25°C). A tampa inferior do reator contém um eletrodo de aço oco, que sobressai 10 mm da superfície da tampa e que serve também como entrada de gás. As bolhas de gás injetadas pelo eletrodo inferior também fazem agitação mecânica. A tampa superior contém um eletrodo de tungstênio na forma de ponta, que fica a uma separação definida da superfície da solução reacional (*gap* de descarga), e uma saída para equilibrar a pressão. Dentro deste reator foi adicionado um volume de 100 mL de mistura reacional.

Os dois eletrodos metálicos são conectados nas saídas de alta tensão de um transformador de letreiro neon de 12 kV. O transformador é ligado em um variac, que é usado para controlar a tensão elétrica entregue ao reator. Um esquema experimental é apresentado na figura 1, adaptado de Benetoli, et al. (2012). Na tabela 4 estão descritas as condições mantidas fixas em todas as corridas experimentais.

Tabela 4: Condições experimentais mantidas em todas as corridas experimentais

Gap de descarga	5 mm
Tensão no variac	200 V
Fluxo de gás	0,1 L.min ⁻¹

Figura 1: Esquema do sistema de plasma frio



Adaptado de BENETOLI, et al., 2012

4.3 Caracterização elétrica do reator

Para a caracterização elétrica do reator, o mesmo foi montado e conectado a uma ponteira de alta tensão ligada em paralelo com o transformador neon, que envia o sinal de tensão elétrica para o osciloscópio, conforme a figura 1. Também foi instalado um amperímetro de indução, que transfere o sinal de corrente ao osciloscópio.

Com estes equipamentos, é possível observar os perfis das ondas de corrente e tensão, e com estes dados é possível calcular tensão efetiva, corrente efetiva, potência do reator, e também determinar o regime de descarga do plasma.

No caso do plasma, são medidas tensão, corrente e potência RMS, que é um tipo de média aplicada à corrente alternada que fornece os valores efetivos, que o circuito teria se operasse em corrente contínua.

4.4 Obtenção dos perfis de pH e condutividade

Para a obtenção dos perfis de pH e condutividade, foram realizadas corridas cinéticas com diversos gases de alimentação (Ar, N₂ e O₂), monitorando a condutividade e o pH em função do tempo de exposição ao plasma frio. Primeiro, foi ligado o fluxo de gás e adicionado 100 mL de água deionizada. Foram medidos os valores iniciais de pH e condutividade e após isso, o plasma foi ligado. Em tempos pré-determinados, o plasma foi desligado, foi retirada uma alíquota de

aproximadamente 20 mL por um orifício na tampa superior com uma seringa, transferido para uma cela com agitação, e inseridos os eletrodos de pH e condutividade para fazer as medidas. Após isso, os eletrodos foram removidos, a alíquota devolvida ao reator e o plasma novamente ligado.

4.5 Determinação espectrofotométrica do peróxido de hidrogênio

Para determinar a concentração de peróxido de hidrogênio durante os experimentos, foi empregado o método do metavanadato (NOGUEIRA et al., 2005). As amostras foram preparadas pela adição de uma alíquota de um volume determinado (500 µL no caso do O₂, 1000 µL para o N₂ e Ar) do reator em um tubo de ensaio contendo 500 µL de solução de metavanadato, 1 mmol de H₂SO₄ (adicionado para quebrar o poder tamponante e garantir um ambiente ácido) e água deionizada suficiente para completar 2 mL.

As amostras foram analisadas por espectrofotometria na região do UV-Vis, no comprimento de onda máximo de 456 nm. O valor da absorbância medida nos experimentos foi comparada àquelas da curva de calibração apropriada para determinar a concentração de peróxido de hidrogênio. O equipamento (marca HP, modelo 8452A) está disponível no laboratório 214/QMC/CFM/UFSC.

A reação utilizada para a medida do peróxido é a reação 36:



Nesta reação, o VO₃⁻, amarelo, é oxidado por peróxido de hidrogênio para VO₂³⁺, que é vermelho.

4.6 Amostragem

Primeiro, foi ligado o fluxo de gás (Ar, N₂ ou O₂). Em seguida, foi adicionada a solução reacional e a tampa superior posicionada. Após, o reator tem uma primeira alíquota retirada (branco) e então o transformador foi ligado. Em tempos pré determinados, o transformador foi desligado e então alíquotas de volume pré determinado da solução reacional foram retiradas e colocadas em um tubo de ensaio. Após cada coleta, o método do vanadato foi aplicado para medir a concentração de peróxido de hidrogênio produzido pelo plasma frio.

Nos experimentos de oxigênio e argônio, as amostras foram todas analisadas ao término da corrida com o plasma e usando uma única cubeta. No caso do nitrogênio, as medidas de absorvância foram realizadas tão logo a amostra foi coletada, pois o peróxido de hidrogênio se degradava.

4.7 Influência do pH sobre a produção do peróxido de hidrogênio

Para este estudo, foi usada uma solução reacional com tampões de mesma concentração e em diferentes faixas de pH de tamponamento. O efeito dos tampões na produção de peróxido de hidrogênio em função do tempo foi avaliado. Os tampões foram feitos usando volumes iguais de soluções de espécies de fosfatos de mesma concentração, tendo o pH da solução correspondente ao pK_a da mistura de fosfatos em questão.

Faixa de tamponamento	Tampão (0,1 mol L ⁻¹)			
V sol. 0,1 mol/L	H ₃ PO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻
pH 2	50 mL	50 mL	-	-
pH 7	-	50 mL	50 mL	-
pH 12	-	-	50 mL	50 mL

4.8 Tratamento cinético dos dados experimentais

Para o tratamento cinético, os dados de absorvância vs tempo são plotados conforme diversos modelos cinéticos, listados abaixo. É encontrado o modelo cinético que melhor se ajusta aos dados experimentais. Foi também avaliado o possível efeito catalítico ou inibidor dos tampões descritos nas seções anteriores.

Ordem	Reação	Forma diferencial	Forma integrada	Unidade de (k)
0	A → P	$\frac{-d[A]}{dt} = k$	$[A] - [A]_0 = -kt$	mol.L ⁻¹ .s ⁻¹
1	A → P	$\frac{-d[A]}{dt} = k[A]$	$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt$	s ⁻¹
2	2A → P	$\frac{-d[A]}{dt} = k[A]^2$	$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt$	L mol ⁻¹ s ⁻¹

5 Resultados e discussão

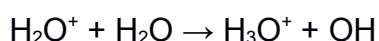
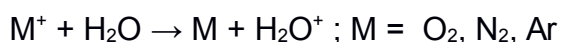
5.1 Perfis de pH e condutividade de plasma de Ar, N₂, e O₂ em água deionizada

Analisando os perfis de condutividade em função do tempo para os diferentes gases (figura 2), é observado que o gás nitrogênio é o que produz maior aumento da condutividade da solução no período de tempo analisado, seguido pelo oxigênio e finalmente o argônio.

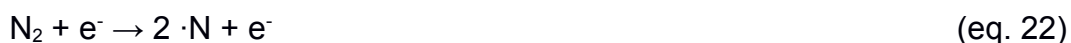
Analisando os perfis de concentração de íon hidrônio na figura 3, pode ser observado que a mesma ordem (N₂>O₂>Ar) vale também para [H₃O⁺], e por consequência, o nitrogênio é o que tem maior capacidade de acidificar a água.

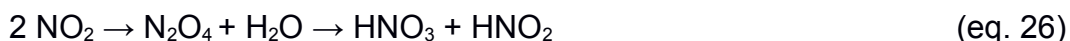
Fazendo uso da equação que relaciona condutividade com concentração ($\kappa = \lambda \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]$, $\lambda = 0,034982 \text{ S.m}^2.\text{mol}$), pode ser calculada a condutividade devido à presença de íons H₃O⁺, e subtraindo este valor da condutividade medida experimentalmente, pode ser construído um gráfico para avaliar a contribuição do íon H₃O⁺ na condutividade. Pode-se notar que para argônio e oxigênio, a condutividade medida foi sempre um pouco maior que a calculada, como observado na figura 4, e esta diferença fica próxima de um valor médio constante, indicando que o hidrônio era a principal espécie que provocava o aumento de condutividade, com o resto da diferença atribuível a um contra-íon negativo desconhecido que balanceia a carga do hidrônio.

Os mecanismos de formação de H₃O⁺ são os seguintes:



Porém, para nitrogênio (figura 5), a curva foi totalmente diferente, começando com um valor positivo e depois ficando cada vez mais negativo com uma tendência linear, e produzindo uma diferença significativa de -300 μS , indicando que a condutividade medida estava muito baixa para aquele pH. Isto pode ser devido à formação de alguma espécie que entra em equilíbrio com o hidrônio, reduzindo sua contribuição para a condutividade. O plasma de nitrogênio pode produzir peroxinitrito e nitrito, que entram em equilíbrio com o H₃O⁺, pelo seguinte mecanismo.





Os dados cinéticos de $[\text{H}_3\text{O}^+]$ e condutividade se encaixam numa cinética de ordem zero, com a forma $[\text{H}_3\text{O}^+] = k_{\text{H}^+}t$ e $\kappa = k_{\text{cond}}t$. As constantes de velocidade de aumento de condutividade e concentração de H_3O^+ são apresentadas na tabela 5.

Figura 2: Perfis de condutividade dos gases testados

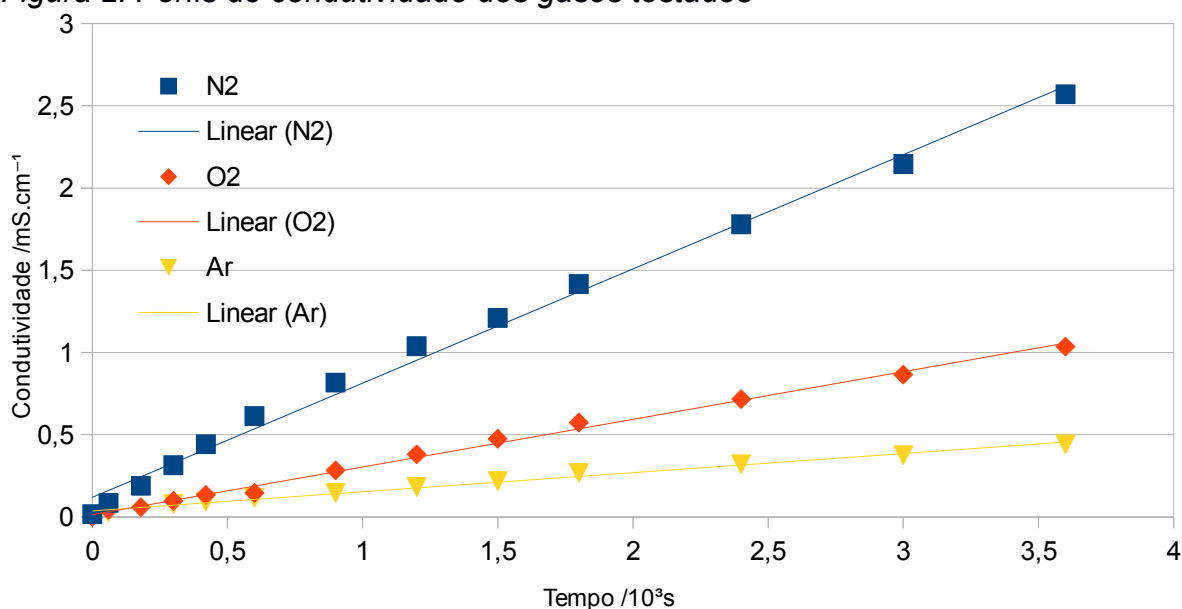


Figura 3: Perfis de concentração de íon hidrônio dos gases testados

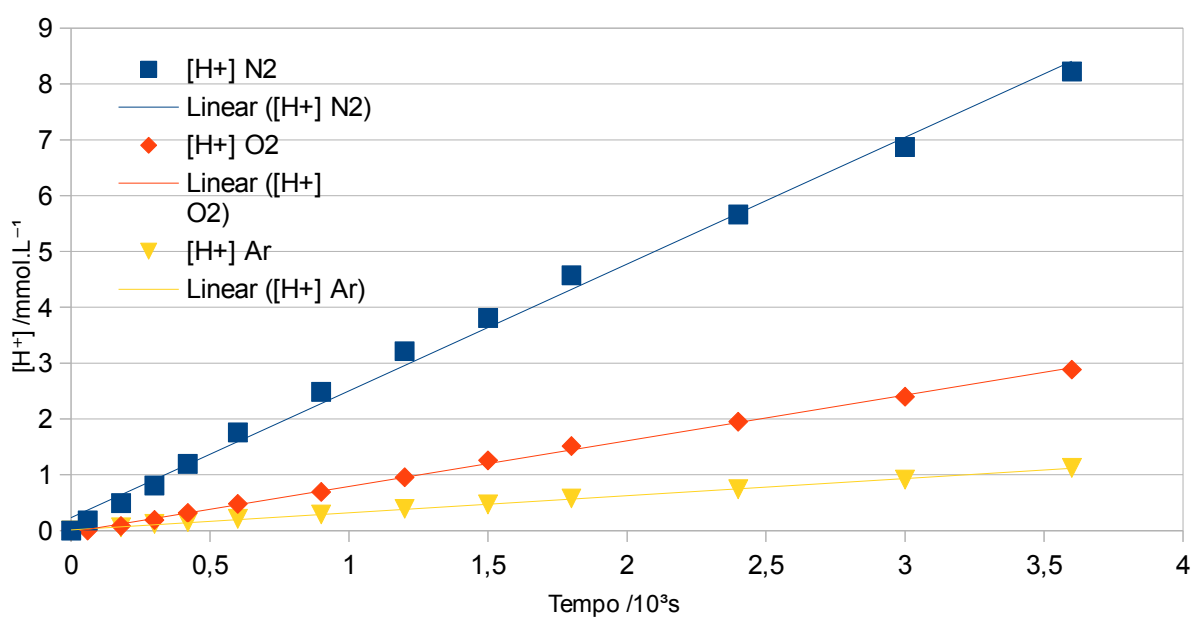


Tabela 5: Relação das constantes de velocidade de ordem zero de mudança de condutividade (k_{cond}) e produção de H_3O^+ (k_{H^+})

Gás	k_{cond} ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)	k_{H^+} ($10^{-7}\cdot\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)
Ar	0,116	3,06
O_2	0,289	8,18
N_2	0,694	22,7

Figura 4: Gráficos de k medida - calculada do O_2 e Ar

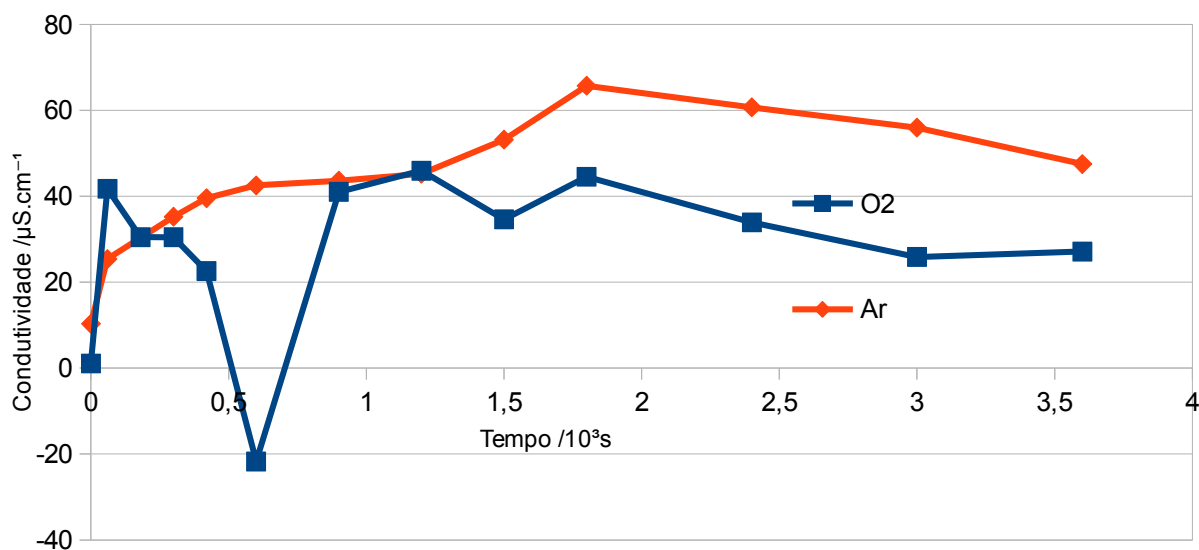
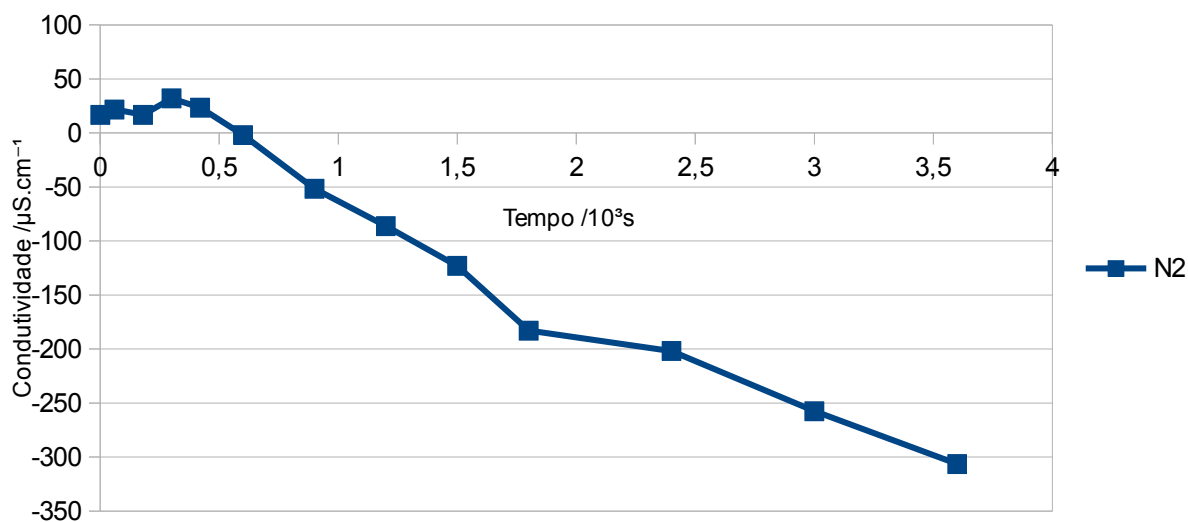


Figura 5: Gráfico de k medida - calculada do N_2



5.2. Perfis de produção de peróxido de hidrogênio em plasma de Ar, N₂, e O₂ em água deionizada

Nos experimentos de oxigênio e argônio, foi observado que a degradação da solução vermelha de vanadato com peróxido de hidrogênio era muito lenta e não havia variação de absorbância da amostra, permitindo que as alíquotas fossem todas analisadas após acabar a corrida com o plasma. No caso do nitrogênio, foi observado que após adicionar a alíquota ao vanadato, era formada uma solução vermelha com máximo em 456nm, porém a intensidade da cor diminuía de maneira rápida, então as medidas foram feitas imediatamente à coleta.

Analisando os perfis de concentração de H₂O₂ em função do tempo (Figura 6), pode ser observado que o plasma de oxigênio é o que produz maior quantidade de peróxido de hidrogênio em água deionizada, seguido pelo plasma de argônio. A concentração de H₂O₂ cresceu linearmente para ambos os gases, indicando uma cinética de ordem zero. O mecanismo de produção de peróxido é o seguinte.



Em princípio, o plasma de nitrogênio produziu H₂O₂ com uma velocidade inicial linear superior à do oxigênio, porém após 7 minutos de exposição ao plasma, a concentração de peróxido de hidrogênio começou a cair, atingindo zero em 40 minutos, indicando que há alguma outra espécie sendo produzida capaz de consumi-lo. Conforme a literatura, o plasma de nitrogênio também produz nitrito (NO₂⁻), que reage com peróxido de hidrogênio para produzir peroxinitrito (ONOO⁻), que sofre isomerização pra nitrato (NO₃⁻), segundo o mecanismo da eq. 23 (JOROLAN et al., 2015, Lukes et al., 2014).



Esta reação de nitrito acontece rapidamente em meio ácido, diminuindo sua velocidade conforme o pH aumenta (LUKES, et al., 2014). Segundo os dados de pH do N₂, aos 10 minutos, que corresponde ao máximo de peróxido, o pH é de 2,76, que já é ácido suficiente para que a reação entre o nitrito e o peróxido de hidrogênio ocorresse, formando peroxinitrito. Após esse tempo, a velocidade de produção de peróxido era menor que a de consumo pelo nitrito, fazendo com que sua concentração caísse até zero aos 40 minutos. A tabela 6 resume o valor da

constante de velocidade de ordem zero observadas para a formação do peróxido de hidrogênio por plasma em água deionizada.

Figura 6: Perfis de produção de peróxido de hidrogênio em água deionizada para diferentes gases.

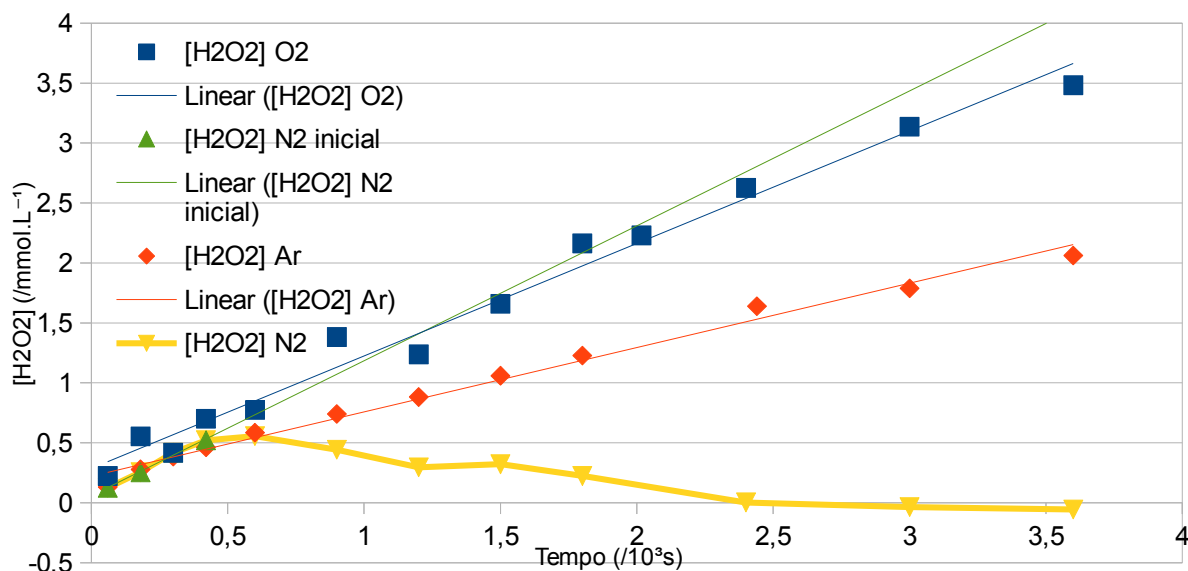


Tabela 6: Relação das constantes de velocidade de ordem zero de produção de peróxido de hidrogênio

Gás	$k_{H_2O_2}$ ($10^{-7} \text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$)
Ar	5,37
O ₂	9,39
N ₂ (velocidade inicial)	11,3

5.3. Perfis de peróxido de hidrogênio em plasma de Ar, N₂, e O₂ em água deionizada tamponada com fosfato

5.3.1 Argônio

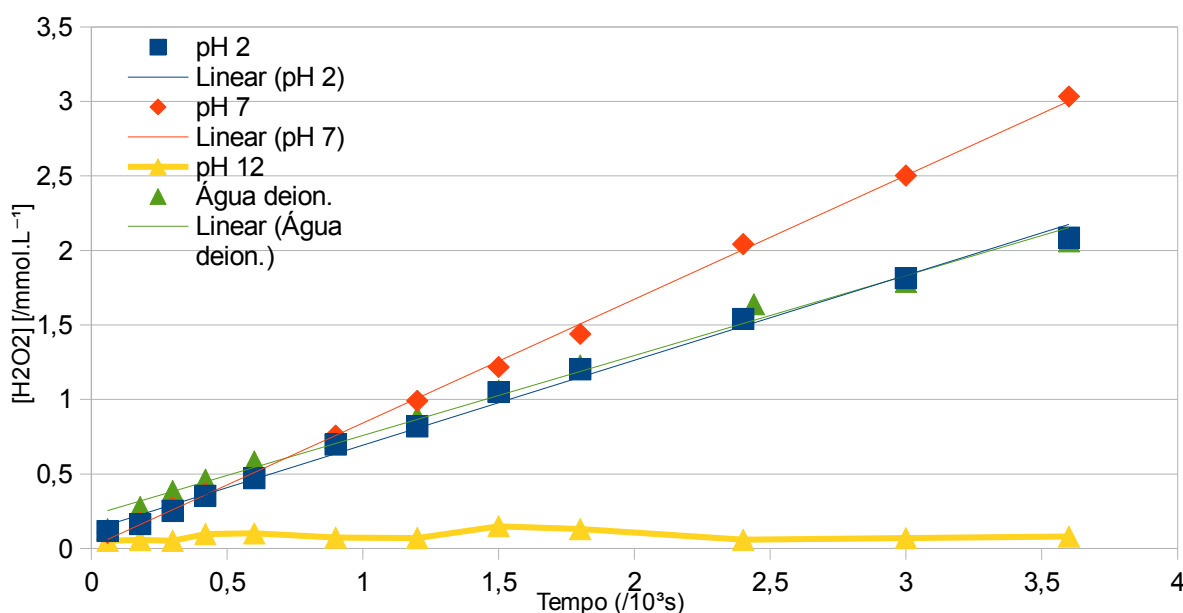
Analisando a figura 7, pode ser observado que em pH 12 não houve produção significativa de peróxido de hidrogênio quando o Ar é usado como gás plasmogênico. Isso porque o ambiente alcalino favorece a reação de autodecomposição do peróxido, principalmente se há presença de íons de metais de transição, como Fe³⁺ e Cu²⁺, que formam hidróxidos gelatinosos que catalisam a mesma (NICOLL, SMITH; 1955):



Uma possível fonte desses íons é o próprio fosfato do tampão, que contém traços de metais de transição, partículas do eletrodo de tungstênio ejetados pelo plasma, ou até mesmo Fe^{3+} proveniente da oxidação do eletrodo dentro da solução.

Em pH 7, a produção de H_2O_2 foi significativamente maior que em pH 2 e água deionizada. Um possível motivo disso é que em pH 7 a decomposição de peróxido de hidrogênio é mais lenta, uma vez que o mesmo é reconhecidamente mais reativo em ambientes ácidos ou alcalinos.

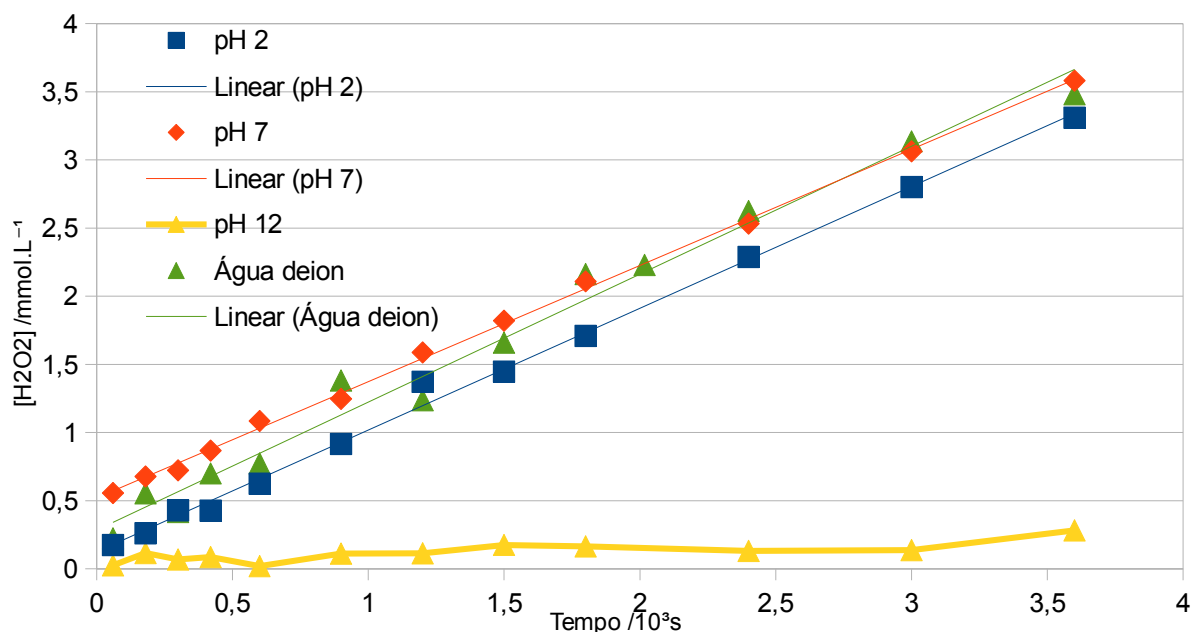
Figura 7: Gráfico de $[\text{H}_2\text{O}_2]$ vs tempo para plasma de argônio



5.3.2 Oxigênio

Analisando o gráfico da figura 8, pode se notar que em pH 12, não houve produção significativa de peróxido de hidrogênio, porque o mesmo se decompõe rapidamente em meio alcalino, conforme discutido anteriormente. No caso do oxigênio, a produção foi na ordem água deionizada > pH 2 > pH 7, indicando que o meio ácido favorece mais a formação de peróxido quando oxigênio foi utilizado para gerar o plasma. Porém, as diferenças entre as constantes de velocidade foram pequenas, com média de $8,95 \pm 0,43$, uma diferença de cerca de 5%.

Figura 8: Gráfico de $[H_2O_2]$ vs tempo para plasma de oxigênio



5.3.3 Nitrogênio

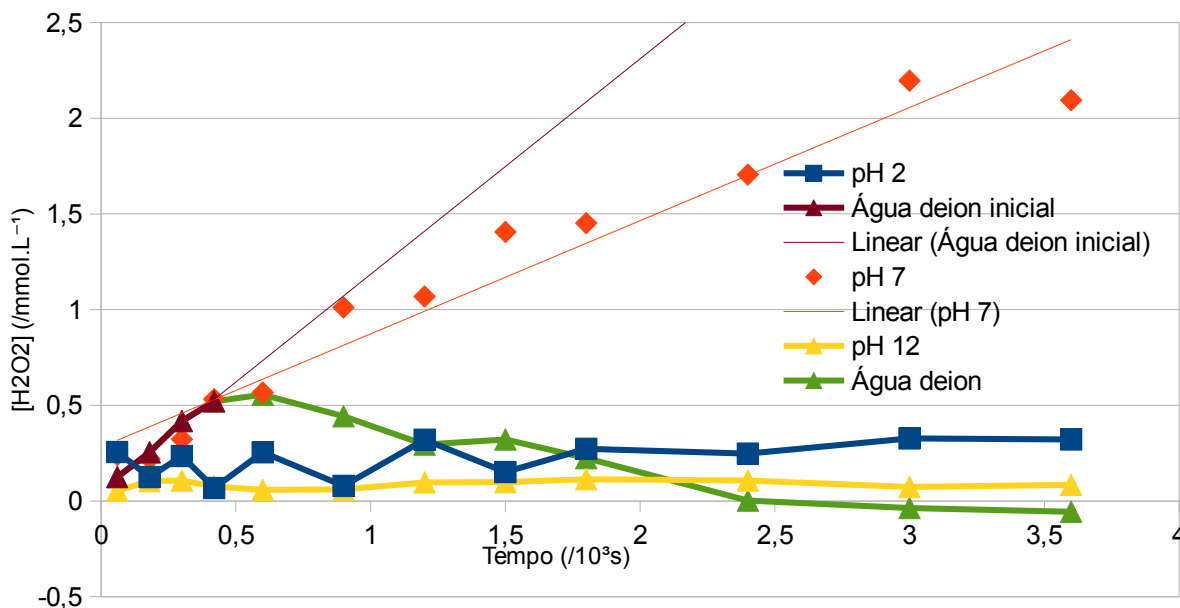
Observando a figura 9, chega-se à conclusão de que a única condição que acumulou quantidades significativas de peróxido de hidrogênio para a medição foi com o tampão pH 7. Isto se deve ao efeito estabilizante do aumento do pH, que diminui a velocidade de reação do peróxido com o nitrito, formando peroxinitrito (ANBAR; TAUBE, 1954):



Em meio alcalino, pode ocorrer a decomposição de H_2O_2 que foi observada nos outros gases, ou pode acontecer a reação do peróxido com o nitrito, formando peroxinitrito.

No caso do plasma de nitrogênio, há a formação de outras espécies oxidantes importantes, tais como o ácido peroxinitroso e o peroxinitrito, então a medida apenas do peróxido não é uma boa maneira de avaliar o poder oxidante do plasma de nitrogênio. Uma alternativa seria analisar as alíquotas do reator por cromatografia iônica para determinar o nitrito, nitrato, e possivelmente peroxinitrito (LUKES, et al., 2014), que permanecerá como tarefa futura.

Figura 9: Gráfico de $[H_2O_2]$ vs tempo para plasma de nitrogênio



5.4 Comparativos

Na tabela 6 estão as constantes de velocidade de ordem zero de produção de peróxido de hidrogênio para os três gases. Pode-se observar que no geral, o oxigênio produz mais H_2O_2 , seguido pelo argônio e por último o nitrogênio. Pode se notar que todas as constantes de velocidade estão na mesma ordem de grandeza.

No caso do oxigênio, a solução reacional teve um efeito relativamente pequeno na velocidade de produção de peróxido, e apenas em pH 12 não foi observada produção significativa do mesmo, o que não quer dizer que não há atividade oxidativa.

Já no caso do argônio, houve um aumento significativo na produção de peróxido na solução tamponada em pH 7. Há possibilidade que o pH 7 favoreceu a produção de OH, ou diminuiu a velocidade de degradação do H_2O_2 .

Para o nitrogênio, só houve produção significativa em pH 7, indicando que esse pH ajuda a estabilizar o H_2O_2 frente a um agente redutor como o nitrito, fazendo com que a velocidade de produção seja maior que a de degradação. Conforme discutido anteriormente, no caso do plasma de nitrogênio, o peróxido é consumido pelas espécies contendo nitrogênio, principalmente nitrito, formando peroxinitrito e nitrato. Uma maneira mais eficaz de caracterizar a performance oxidativa do plasma de nitrogênio seria quantificar as espécies nitrito e nitrato.

Tabela 7: Relação das constantes de velocidade de produção de H_2O_2

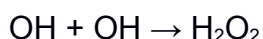
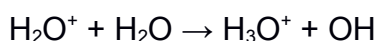
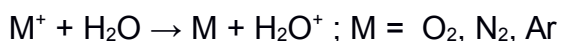
$k_{H_2O_2}$ ($10^{-7} \text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	Água deionizada [pH final]	pH 2	pH 7
Ar	5,37 [2,95]	5,7	8,31
N ₂	11,3 (inicial) [2,08]	-	6,00
O ₂	9,39 [2,54]	8,93	8,53

A tabela 7 compara as constantes de velocidade de ordem zero de produção de íons H_3O^+ e H_2O_2 , ambas em água deionizada. Pode ser observado que tanto para argônio quanto para oxigênio, a produção de H_3O^+ foi menor que a de H_2O_2 .

Tabela 8: Comparação das constantes de produção de H_2O_2 e H_3O^+

Gás	$k_{H_2O_2}$ ($10^{-7} \text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	k_{H^+} ($10^{-7} \text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	$k_{H_2O_2 \text{ ion}} = k_{H^+} / 2$	$k_{H_2O_2 \text{ ion}} / k_{H_2O_2}$
Ar	5,37	3,06	1,53	0,28
N ₂	11,3	22,7	11,35	1
O ₂	9,39	8,18	4,09	0,44

Este comportamento já era esperado, já que o radical OH pode ser formado por mecanismos que podem ou não envolver a formação de H_3O^+ . Mecanismos que envolvem colisão de elétrons com alguma molécula, provocando sua dissociação e culminando na formação de OH não produzem íons, enquanto mecanismos que envolvem a ionização de alguma molécula pelos elétrons do plasma culminam na formação de um radical OH para cada H_3O^+ , consequentemente são 2 H_3O^+ pra cada molécula de H_2O_2 produzida por mecanismos de ionização, conforme esquematizado nas reações:



Com essas informações em mente, pode ser feito um cálculo aproximado para saber qual a contribuição das reações de ionização na produção de peróxido de hidrogênio. Olhando a quinta coluna da tabela 7, aproximadamente 28% do peróxido produzido pelo plasma de argônio é proveniente de reações de ionização, enquanto que para o plasma de oxigênio o valor é de 44%. Isto também é esperado, já que a

energia de ionização do argônio é 15,76 eV (NIST, 2017), enquanto que a da molécula de O₂ é 12,06 eV (Tonkyn et al., 1989). Como o oxigênio se ioniza mais facilmente, a contribuição da ionização é maior, considerando que a água se ioniza com a mesma facilidade nos dois sistemas. Também deve ser levado em consideração que as contribuições das reações de dissociação são diferentes para cada gás, então o cálculo é apenas aproximado. Por exemplo, o oxigênio pode se dissociar em oxigênio atômico, que reage com água para formar 2 ·OH, então cada molécula de O₂ dissociada pode formar até 4 ·OH:



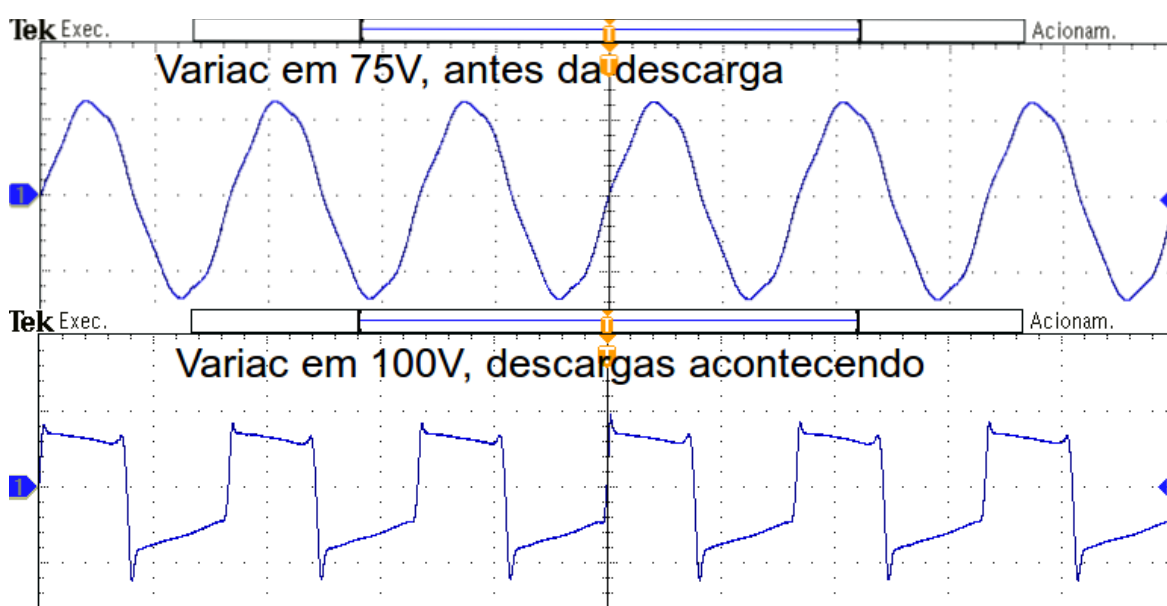
No caso do nitrogênio o cálculo falha, uma vez que o plasma de nitrogênio produz espécies nitrogenadas que reagem para produzir ácidos.

5.4 Caracterização elétrica do reator

5.4.1 Análise das formas de onda

Observando o gráfico da figura 10, pode se observar que o plasma de nitrogênio em água deionizada era formado quando a tensão no primário (lado de baixa tensão) do transformador de neon estava em 100V, com deformação da forma de onda de uma senoide para uma onda semelhante à quadrada. Para todos os gases, este comportamento foi observado.

Figura 10: Formas de onda da tensão no secundário. Gás: N_2 Meio: água deionizada



A deformação para uma onda quadrada é devido ao fato de que quando ocorre a descarga de elétrons, a passagem deles gera íons e elétrons secundários, aumentando a condutividade do meio, logo também diminui a queda de tensão para um valor de equilíbrio em que a velocidade de ionização e recombinação são iguais. As tensões primárias de primeira formação de plasma de cada gás e condição estão esquematizadas na tabela 9.

Tabela 9: Tensões primárias de primeira formação de plasma

	Ar	N_2	O_2
Água deionizada	50V	100V	125V
Tampão pH 2	50V	75V	100V

A forma de onda quadrada também possui picos de tensão elevados durante as inversões de polaridade, com picos de corrente acompanhando os mesmos. Foi observado que para o tampão, que possui maior condutividade, os picos de tensão e corrente eram mais intensos e numerosos. Na figura 11, está o detalhe da forma de onda do plasma de oxigênio sob tampão, em 200 V de tensão primária, no momento em que a polaridade muda de positiva para negativa; e na figura 12, no momento de mudança de polaridade negativa para positiva. Na figura 13, está o detalhe da inversão de polaridade de negativa para positiva para o plasma de oxigênio em água deionizada com 200 V de tensão primária.

Figura 11: Detalhe da inversão de polaridade de positiva para negativa

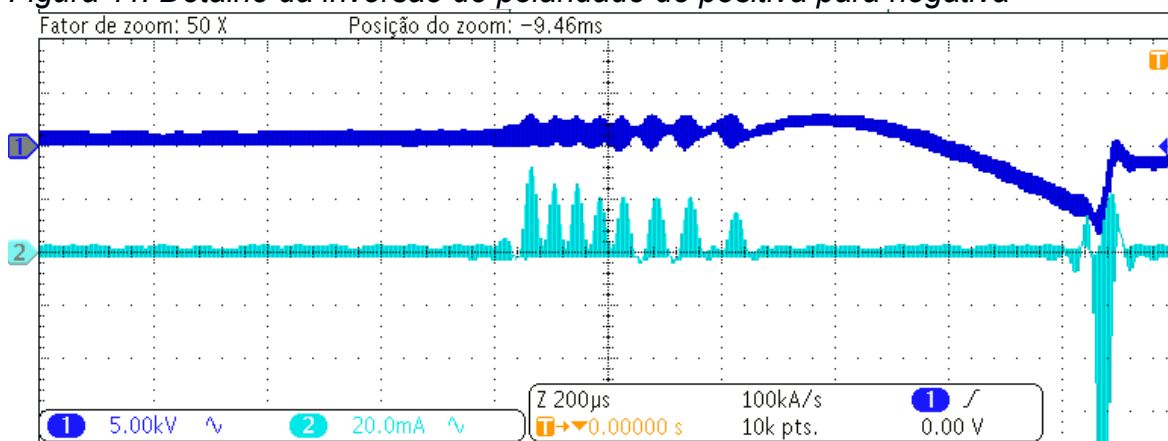


Figura 12: Detalhe da inversão de polaridade de negativa pra positiva

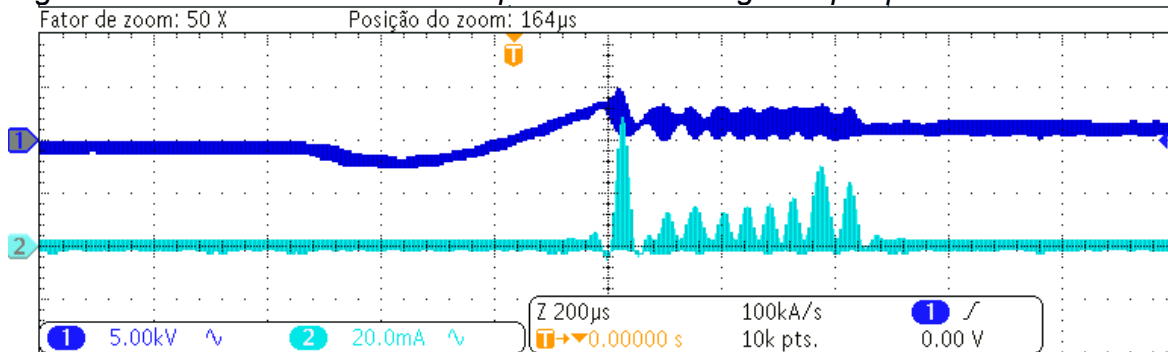
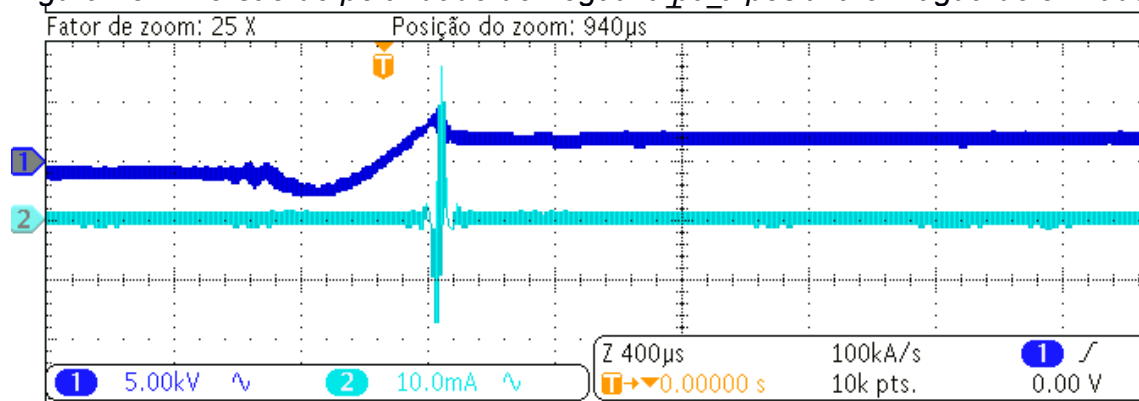


Figura 13: Inversão de polaridade de negativa para positiva em água deionizada



5.4.2 Análise da tensão, corrente e potência RMS

Observando os gráficos das figuras 14, 15 e 16, antes das descargas ocorrerem, a tensão RMS no secundário (entre os eletrodos do reator) sobe. Isso é devido ao fato de que o reator age como um capacitor quando ainda não foi formado o plasma.

Após as primeiras descargas ocorrerem, a tensão do secundário cai, já que o reator deixa de ter a característica de dois condutores separados por uma barreira isolante, típica de um capacitor. À medida que a tensão no primário aumenta, a tensão no secundário cai e a corrente aumenta. Observando o gráfico da potência RMS na figura 17, pode se ver que após a formação do plasma, a potência tende a se manter constante, pois uma queda da tensão no secundário é compensada por um aumento da corrente.

Isso quer dizer que após as primeiras descargas, um aumento da tensão do primário faz com que o número de elétrons acelerados na descarga na forma de corrente aumente. Esse número maior de elétrons é acompanhado por uma maior avalanche de íons e elétrons secundários por colisão, aumentando a condutividade do plasma e fazendo a queda de tensão entre os eletrodos diminuir.

Também é observado que a tensão RMS no secundário com tampão é menor que com água deionizada. Isso é devido ao fato que a água deionizada age como um dielétrico com uma condutividade baixa, aumentando a queda de tensão entre os eletrodos.

Figura 14: Perfis de tensão RMS e corrente RMS do plasma de N_2

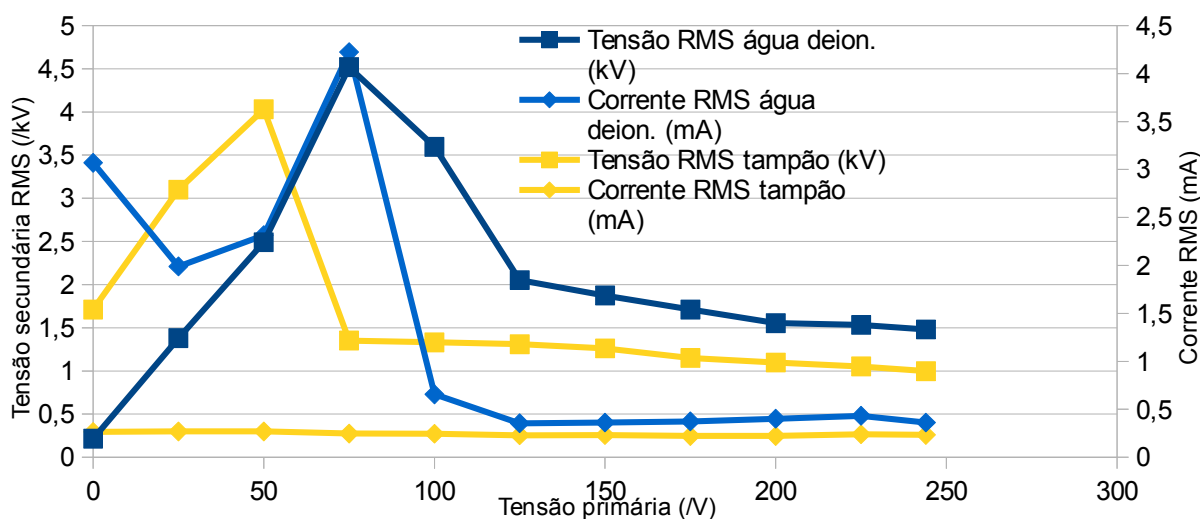


Figura 15: Perfis de tensão RMS e corrente RMS do plasma de O_2

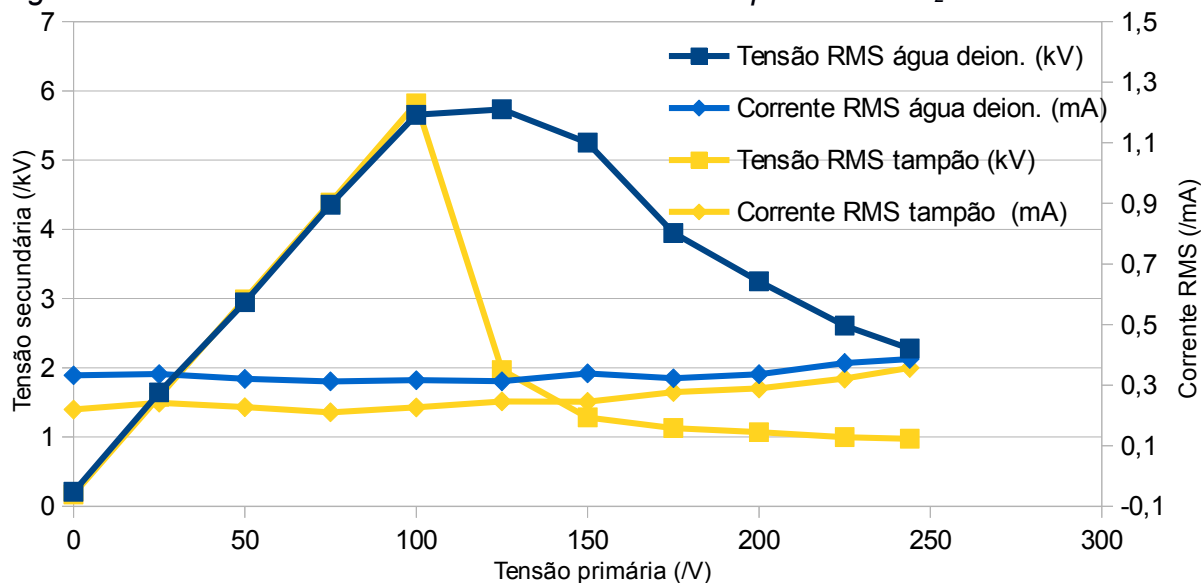


Figura 16: Perfis de tensão RMS e corrente RMS do plasma de Ar

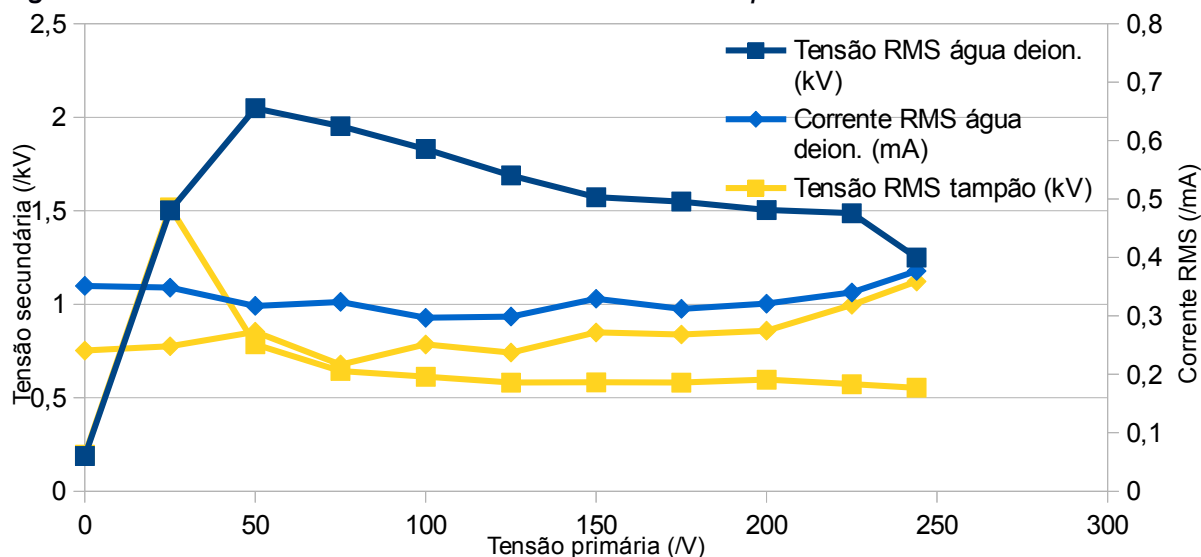


Figura 17: Potências RMS do plasma de argônio

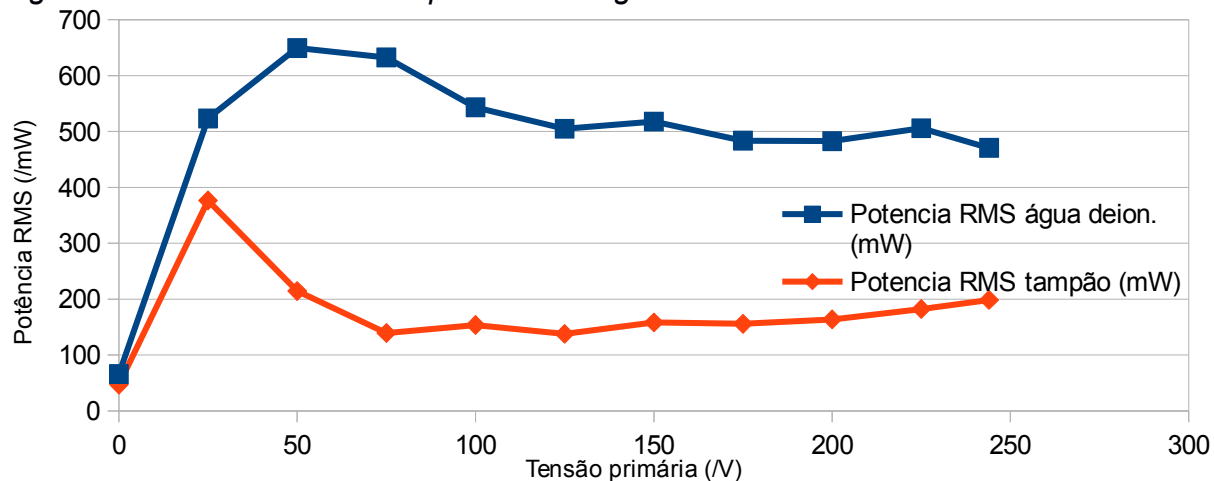


Figura 18: Potências RMS do plasma de nitrogênio

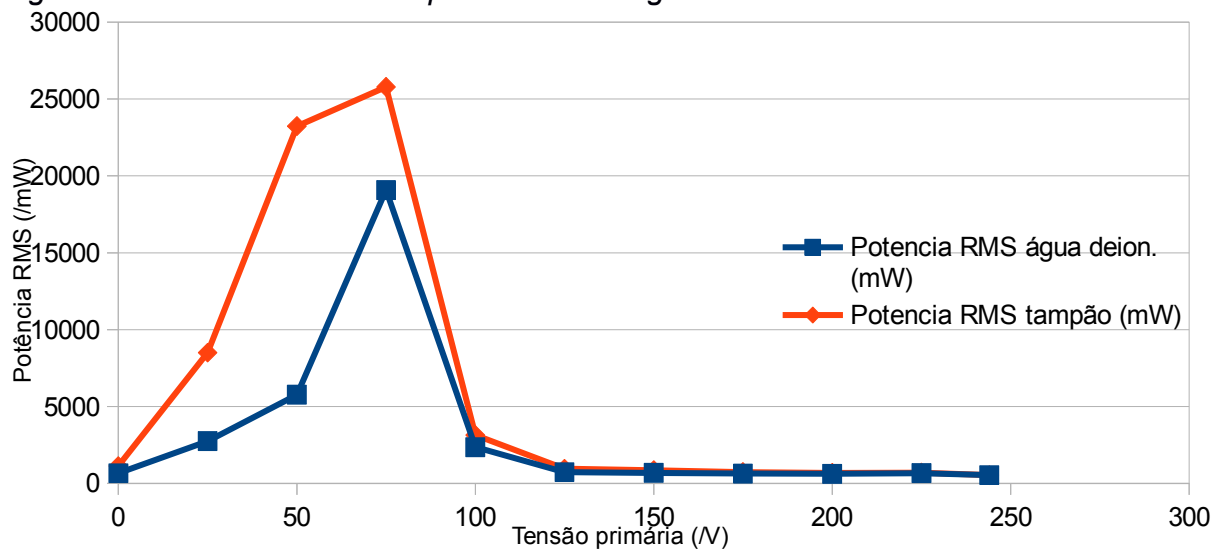
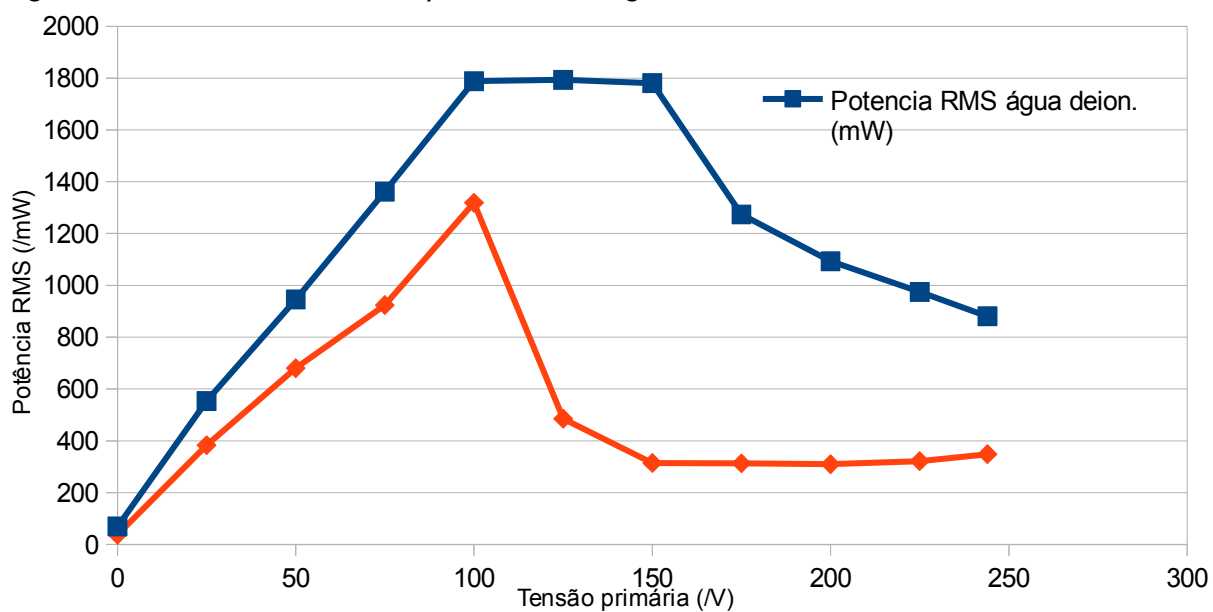


Figura 19: Potências RMS do plasma de oxigênio



6 Conclusão

Foi possível medir a produção de H_3O^+ e o aumento de condutividade pelos plasmas de Ar, O_2 e N_2 em água deionizada, e relacionar o aumento de condutividade com a produção de H_3O^+ .

Foi possível medir a produção de H_2O_2 do O_2 e Ar em água deionizada e meio tamponado com fosfato em pH 2 e 7, e estimar a velocidade inicial de produção de H_2O_2 no plasma de N_2 em água deionizada.

Em pH 12, o H_2O_2 é instável e se decompõe, não sendo possível estimar o poder oxidante pela produção do mesmo nesta condição.

O nitrogênio produz outras espécies oxidantes fortes que não foram medidas nos experimentos, e apenas o peróxido não fornece um panorama completo.

As constantes de velocidade de H_3O^+ e H_2O_2 são da mesma ordem de grandeza, e todas são ordem zero. Isso indica que o principal fator na formação destas espécies foi o tempo de exposição ao plasma.

Algumas limitações do trabalho foram a falta de análises mais aprofundadas para resolver algumas questões, como a concentração do nitrito e nitrato no plasma de nitrogênio e uma caracterização óptica para determinar as espécies do plasma. Estas questões ficam em aberto para futuros trabalhos.

7 Referências Bibliográficas

- 1 - FIOREZE, Mariele; SANTOS, Eliane Pereira dos; SCHMACHTENBERG, Natana. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS: FUNDAMENTOS E APLICAÇÃO AMBIENTAL. **Reget**, [s.l.], v. 18, n. 1, p.79-91, 7 abr. 2014. Universidade Federal de Santa Maria. <http://dx.doi.org/10.5902/2236117010662>.
- 2 - BRITO, N. N. De.; SILVA, V. B. M. Processos Oxidativos Avançados e sua aplicação ambiental. *Revista Eletrônica de Engenharia Civil*, n.3, v.1, p.36-47, 2012.
- 3 - NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A. Da; VILLA, R. D. fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton. *Química Nova*, v.30, n.2, p.400-408, 2007.
- 4 - MARTINS, L. M. Estudo da aplicação de processos oxidativos avançados no tratamento de efluentes têxteis visando o seu reuso. 2011. 109f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento e Meio Ambiente) – TROPEN, Universidade Federal do Piauí, 2011.
- 5 - CREMA, Anna Paula Safenraider. ESTUDO DAS REAÇÕES DE DESCOLORAÇÃO DE CORANTES EM MEIO AQUOSO INDUZIDAS POR PLASMA FRIO. 2015. 73 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, CFM, UFSC, Florianópolis, 2015.
- 6 - BO JIANG, J. Z.; XIU LU, QIAN LIU, MINGINGBO W.; ZIFENG, Y; SHI, Q.; QINGZHONG, X.; ZHENXING, W; HUIJI, XI.; MENG MENG, L. Degradation of organic dye by pulsed discharge non-thermal plasma technology assisted with modified activated carbon fibers. *Chemical Engineering Journal*, v. 215–216, p. 969 – 978, 2012.
- 7 - JAVAD, S.; VAHID, M.; ALI – REZA, S. Investigation of a jet mixing photo-reactor device for rapid dye discoloration and aromatic degradation via UV/H₂O₂ process. *Chemical Engineering Journal*. v. 183, p. 135– 140, 2012.

8 - MOUSSA, D.; DOUBLA, A.; KAMGANG-YOUBI, G.; BRISSET, J-P. Postdischarge long life reactive intermediates involved in the plasma chemical degradation of an azoic dye. *IEEE Transactions on plasma science*. v. 35, 444 – 453, 2007.

9 - MCLEAN, S.; BOWMAN, L. A. H.; SANGUINETTI, G.; READ, R. C.; POOLE, R. K. Poole. Peroxynitrite Toxicity in *Escherichia coli* K12 Elicits Expression of Oxidative Stress Responses and Protein Nitration and Nitrosylation. *The journal of biological chemistry*. v. 285, Nº. 27. p. 20724–20731, 2010.

10 - JOROLAN. J,H.; BUTTITTA. L, A.; CHEAH. C; MIRANDA, K, M.; Comparison of the chemical reactivity of synthetic peroxynitrite with that of the autoxidation products of nitroxyl or its anion. *Nitric Oxide*. v, 44. p, 39–46, 2015.

11 - LAROUSSI, Mounir. Low Temperature Plasma-Based Sterilization: Overview and State-of-the-Art. **Plasma Processes And Polymers**, [s.l.], v. 2, n. 5, p.391-400, 14 jun. 2005. Wiley-Blackwell. <http://dx.doi.org/10.1002/ppap.200400078>.

12 - FRIDMAN, A. Plasma chemistry. Cambridge University Press, New York, 2008.

13 - TENDERO, C.; TIXIER, C.; TRISTANT, P.; DESMAISON, J.; LEPRINCE, P. Atmospheric pressure plasmas: A review. *Spectrochimica Acta Part B*. v. 61. p, 2 – 30, 2006.

14 - ATKINS, P.; JONES, L. Princípios de Química. 3 a ed. Bookman, Porto Alegre, 2007.

15 - CHANG, R. Physical – chemistry with applications to biological systems. 2 a Ed., 1981.

16 - NOGUEIRA, R; OLIVEIRA, M; PATERLINI, W. Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate. **Talanta**, [s.l.], v. 66, n. 1, p.86-91, 31 mar. 2005. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2004.10.001>.

17 - LUKES, P et al. Aqueous-phase chemistry and bactericidal effects from an air discharge plasma in contact with water: evidence for the formation of peroxyxynitrite through a pseudo-second-order post-discharge reaction of H₂O₂ and HNO₂. **Plasma Sources Science And Technology**, [s.l.], v. 23, n. 1, p.1-15, 4 fev. 2014. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/0963-0252/23/1/015019>

18 - BURLICA, Radu; KIRKPATRICK, Michael J.; LOCKE, Bruce R.. Formation of reactive species in gliding arc discharges with liquid water. **Journal Of Electrostatics**, [s.l.], v. 64, n. 1, p.35-43, jan. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.elstat.2004.12.007>.

19 - ZHAO, Yi Yi et al. Hydroxyl Radicals and Hydrogen Peroxide Formation at Nonthermal Plasma–Water Interface. **Ieee Transactions On Plasma Science**, [s.l.], v. 44, n. 10, p.2084-2091, out. 2016. Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE). <http://dx.doi.org/10.1109/tps.2016.2547841>.

20 - Tonkyn, R.G.; Winniczek, J.W.; White, M.G. Rotationally resolved photoionization of O₂ near threshold, **Chem. Phys. Lett.**, 1989, 164, 137.

21 - NIST. **Atomic data for argon (Ar)**. Disponível em: <<http://physics.nist.gov/PhysRefData/Handbook/Tables/argontable1.htm>>. Acesso em: 8 jun. 2017.

22 - NICOLL, W. D.; SMITH, A. F.. Stability of Dilute Alkaline Solutions of Hydrogen Peroxide. **Industrial & Engineering Chemistry**, [s.l.], v. 47, n. 12, p.2548-2554, dez. 1955. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ie50552a051>.

23 - PARVULSCU, V.; MAGUREANU, M.; LUCKE. Plasma chemistry and catalysis in gases and liquids. 1^a ed, p. 100 - 281, 2012.